

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176808 A1

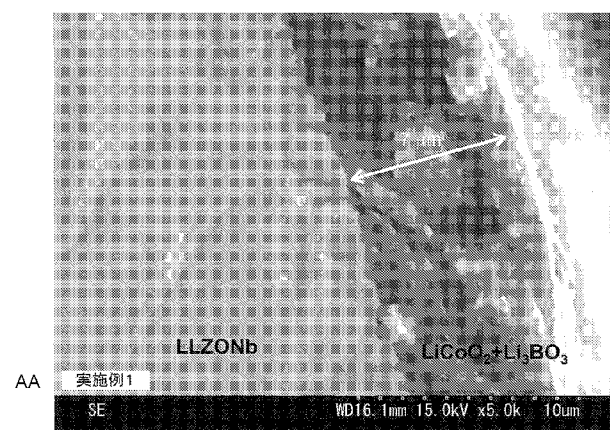
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065756
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-136509 2011 年 6 月 20 日(20.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 慎吾 (OHTA, Shingo) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 浅井 満 (ASAI, Mitsuru) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 朝岡 賢彦 (ASAOKA, Takahiko) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9-2 6 ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FULLY SOLID LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 全固体型リチウム二次電池及びその製造方法

[図6]



AA Exemplary embodiment 1

(57) Abstract: The fully solid secondary cell of the invention comprises a positive electrode having a positive electrode active substance, a negative electrode having a negative electrode active substance, and, interposed between the positive and negative electrodes, a solid electrolyte for conducting lithium ions. Deposited on the surface of the positive electrode-side of the solid electrolyte is a mixed layer of a positive electrode active substance and, as the base material, $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-\delta}$ (where M and A are each at least one or more elements selected from C, Al, Si, Ga, Ge, In, and Sn; α satisfies $0 \leq \alpha < 1$; β is the valency of M; γ is the average valency of $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_\alpha)$; y satisfies $0 \leq y < 1$; z is the average valency of $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$; and $x, \alpha, \beta, \gamma, z,$ and δ satisfy the relational expression $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta) \gamma + z = 2\delta$).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/176808 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の全固体型二次電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在しリチウムイオンを伝導する固体電解質とを備える。固体電解質の正極側表面には、正極活物質と母材として $(Li_{x(1-\alpha)}, M_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (B_{1-y}, A_y)^{z-} O^{2-}$ (式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は $(Li_{x(1-\alpha)}, M_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は (B_{1-y}, A_y) の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)\gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。) とを含む混合層が密着している。

明 細 書

発明の名称：全固体型リチウム二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体型リチウム二次電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、固体電解質と活物質とを備える全固体型のリチウム二次電池が提案されている。このようなリチウム二次電池では、固体電解質と活物質との固体－固体界面におけるリチウムイオンの伝導性が問題となることがある。例えば、固体電解質と活物質とを外圧を加えることで接合する場合、接合面の密着性を高めることができないことがあった。また、高い焼結温度で焼結して界面の密着性を高めた場合、高温によって固体電解質や活物質が変質したり、固体電解質と活物質との間に界面抵抗を増大させるような第三相が生じたりすることがあった。このため、固体電解質と活物質との間のリチウムイオンの伝導性が阻害されるなどして、十分なエネルギー密度を得られないことがあった。

[0003] このような問題に対して、例えば、リチウムイオンを放出および吸蔵し得る結晶性の第1物質を含む活物質が、リチウムイオン伝導性を有する結晶性の第2物質を含む固体電解質に接合され、X線回折法により分析したときに活物質層の構成成分および固体電解質層の構成成分以外の成分が検出されないものとすることが提案されている（例えば特許文献1参照）。また、固体電解質表面に活物質を形成するに際し、ゾルゲル法を採用したものや（非特許文献1参照）、気相法であるPLD法（パルスレーザー堆積法）を採用したもの（特許文献2参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-5279号公報

特許文献2：特開2010-272344号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献1: Journal of The Electrochemical Society, 157(10)A1076-1079 (2010)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、特許文献1や非特許文献1に記載のものでは、放電容量が $1.5 \mu \text{Ah cm}^{-2}$ 程度であるなど、エネルギー密度がまだ十分でなく、さらなる改良が望まれていた。また、特許文献2のように気相法を採用した場合、固体電解質と活物質との間で高いリチウムイオン伝導性を有するものとすることができるが、生産性などの観点から、気相法以外の方法でエネルギー密度を高めることが望まれていた。
- [0007] 本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、エネルギー密度をより高めることができる全固体型リチウム二次電池及びその製造方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、固体電解質表面に正極活物質を形成するに際して、正極活物質と母材として $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-\delta}$ (式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)\gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。) とを含む混合層が固体電解質表面に密着するように形成することで、エネルギー密度をより高めることができることを見だし、本発明を完成するに至った。
- [0009] 即ち、本発明の全固体型リチウム二次電池は、
正極活物質を有する正極と、

負極活物質を有する負極と、

前記正極と前記負極との間に介在し、リチウムイオンを伝導する固体電解質と、

を備え、

前記固体電解質の前記正極側表面には、前記正極活物質と母材として ($\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{2-\delta}$ (式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は($\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha}$)の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は($\text{B}_{1-y}, \text{A}_y$)の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)\gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。)とを含む混合層が密着している、ものである。

[0010] この全固体型リチウム二次電池では、エネルギー密度をより高めることができる。このような効果が得られる理由は定かではないが、以下のように推察される。 $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{2-\delta}$ で表される母材が存在しない場合、正極活物質どうしの間や、正極活物質と固体電解質との間の接触が点接触となり、リチウムイオンの伝導経路が少なくなりやすい。これに対し、本発明の全固体型リチウム二次電池では、固体電解質の正極側表面に、正極活物質と母材との混合層が密着しているため、母材が正極活物質と固体電解質との間でリチウムイオンの伝導経路となり、活物質の利用率を高めることができる。これにより、エネルギー密度を高めることができる。なお、「母材」とは、間隙を充填する材料を意味する。

[0011] 本発明の製造方法は、

正極活物質とフラックスとして ($\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{2-\delta}$ (式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は($\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha}$)の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は($\text{B}_{1-y}, \text{A}_y$)の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)\gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。)とを含む原料層を

、固体電解質表面に形成する形成工程と、

前記原料層を形成した固体電解質を、前記フラックスの融点以上、かつ、前記正極活物質と前記フラックスとが化合物を生成する温度及び前記固体電解質と前記フラックスとが化合物を生成する温度のうちの低い温度以下の温度で加熱する加熱工程と、

を含むものである。

[0012] この製造方法では、全固体型リチウム二次電池において、気相法によらずに、エネルギー密度をより高めることができる。このような効果が得られる理由は定かではないが、以下のように推察される。例えば、 $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+}(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+}\text{O}^{2-}_{\delta}$ の1種である Li_3BO_3 は、 650°C と比較的低い融点を有する。このため、活物質や固体電解質が変質したり Li_3BO_3 と反応したりしない温度での Li_3BO_3 の融解が可能である。そして、そのような温度で Li_3BO_3 を融解させた後固化させることによって、活物質と Li_3BO_3 を含む混合層が固体活物質に密着させることができ、かつ、固体電解質や活物質の変質や第三相の生成を抑制することができる。これにより、リチウムイオンの伝導性の低下をより低減し、エネルギー密度を高めることができると考えられる。なお、「フラックス」とは、自らが融解した後少なくともその一部が固化することにより間隙を充填する、 Li イオン伝導性材料を意味する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]全固体型リチウム二次電池20の構造の一例を示す説明図である。

[図2]全固体型リチウム二次電池20の構造の一例を示す説明図である。

[図3]実施例5のフラックスに用いた粉末のXRDパターンである。

[図4]実施例1に用いた複合体のXRDパターンである。

[図5]参考例4の複合体のXRDパターンである。

[図6]実施例1に用いた複合体の断面SEM写真である。

[図7]比較例7に用いた複合体の断面SEM写真である。

[図8]実施例1に用いた複合体の断面SEM写真（反射電子像）である。

[図9]実施例1，比較例7，比較例8の電池の定電圧充放電測定結果である。

[図10]実施例1の電池の定電流充放電測定結果である（単位面積あたり）。

[図11]実施例1の電池の定電流充放電測定結果である（単位重量あたり）。

[図12]電池容量の処理温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明の全固体型リチウム二次電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在し、リチウムイオンを伝導する固体電解質と、を備え、固体電解質の正極側表面には、正極活物質と母材として $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ （式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta) \gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。）を含む混合層が密着している。
- [0015] 正極は、正極活物質を有するものである。正極活物質としては、遷移金属元素を含む硫化物や、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物などを用いることができる。具体的には、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 などの遷移金属硫化物、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ ($0 < x < 1$ など、以下同じ)、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ などのリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ などのリチウムニッケル複合酸化物、 LiV_2O_3 などのリチウムバナジウム複合酸化物、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物などを用いることができる。これらのうちで、リチウムの遷移金属複合酸化物、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiV_2O_3 などがより好ましい。なお、酸化物系の正極活物質は、塑性変形が生じにくく、外圧によって固体電解質との密着性を高めることが困難な場合が多い。このため、正極活物質として酸化物系のものを用いた全固体型リチウム二次電池において、本発明の適用の意義が高い。
- [0016] 負極は、負極活物質を有するものである。負極活物質としては、リチウム

、リチウム合金、スズ化合物などの無機化合物、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料、導電性ポリマーなどが挙げられる。このうち、リチウム合金が、固体電解質との界面抵抗を低減でき、好ましい。リチウム合金としては、Mg, Al, Si, In, Ag及びSnのうち少なくとも1以上の添加元素を含むリチウム合金がより好ましく、Alを含むものやInを含むものなどがより好ましい。特に、Inを含むものでは、添加されている原子数がより少なくても、固体電解質と負極との界面抵抗をより低減することができ、好ましい。また、負極は、リチウム合金が10質量%以上30質量%以下の範囲で添加元素を含むものとするのが好ましく、15質量%以上25質量%以下の範囲で添加元素を含むものとするのがより好ましく、20質量%の添加元素を含むものとするのが更に好ましい。含まれる添加元素が10質量%以上では界面抵抗をより低減することができ、30質量%以下ではリチウム合金の均一性をより高めることができ、好ましい。なお、負極に用いるリチウム合金についての詳細は、特開2011-70939号公報に記載されているため、ここでは記載を省略する。

[0017] 正極及び負極は集電体を有していてもよい。集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどのほか、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀などで処理したものを用いることができる。これらについては、表面を酸化処理することも可能である。集電体の形状については、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。

[0018] 固体電解質としては、リチウムイオン伝導性の酸化物が好ましい。なかでも、ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物が好ましい。ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物は、例えば、基本組成 $Li_xA_3B_2O_{12}$ （式中、A、Bは、1種類以上の元素、xは全体の電荷バランスを保障する数）などで表すことができる。このうち、ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物は、

基本組成 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{A}_{2-x}\text{O}_{12}$ (式中、Aは、Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, GaおよびGeからなる群より選ばれた1種類以上の元素、 x は1.4 $\leq x < 2$) で表されるものであることがより好ましい。ここで、 x は1.4 $\leq x < 2$ であるから、元素Aを含まないガーネット型酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (つまり $x = 2$) と比べて、伝導率が高くなり且つ活性化エネルギーも小さくなる。例えば、元素AがNbの場合、伝導度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 以上、活性化エネルギーが0.34 eV以下になる。したがって、この酸化物を全固体型リチウムイオン二次電池に用いた場合、リチウムイオンが伝導しやすくなるため、電池の出力が向上する。また、活性化エネルギーが小さい、つまり、温度に対する伝導度の変化の割合が小さいため、電池の出力が安定する。また、 x が1.6 $\leq x \leq 1.95$ を満たせば伝導度がより高く、活性化エネルギーがより低くなるため、好ましい。更に、 x が1.65 $\leq x \leq 1.9$ を満たせば、伝導度がほぼ極大、活性化エネルギーがほぼ極小となるため、一層好ましい。なお、基本組成 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{A}_{2-x}\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物の詳細は、例えば、特開2010-202499号公報などに記載されているため、ここでは記載を省略する。

[0019] 固体電解質としては、上述したもの以外にも、種々の無機固体電解質や有機固体電解質などを用いることができる。無機固体電解質としては、例えば、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--LiI--LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--}(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--Li}_2\text{S--SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリエチレンスルフィド、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。なお、酸化物系の無機固体電解質は、塑性変形が

生じにくく、外圧によって正極活物質との密着性を高めることがより困難な場合が多い。このため、固体電解質として酸化物系の無機固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池において、本発明の適用の意義が高い。

[0020] 混合層は、固体電解質の正極側表面に密着している。ここで「密着」とは、点接触ではなく、二次元的、又は、三次元的に接触（接合）していることをいう。「密着」しているか否かは、例えば、走査型電子顕微鏡を用いて5000倍の倍率で断面を観察したときに、点接触をしているか否かにより確認することができる。この混合層は、正極活物質と母材として $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ とを含んでいる。式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は $(\text{Li}^{+}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)\gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。 α 及び y は、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$ を満たすことが好ましく、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.3$ を満たすことがより好ましい。母材は、MもAも含まない Li_3BO_3 としてもよいし、LiがMで置換されているがBがAで置換されていない $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} \text{B}^{3+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ としてもよいし、BがAで置換されているがLiがMで置換されていない $\text{Li}^{+}_x (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ としてもよいし、LiがMで置換されかつBがAで置換されたものとしてもよい。LiがMで置換されかつBがAで置換されたものである場合、M及びAは、同種の元素でもよいし異種の元素でもよい。 $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ において、Mは4配位をとる元素であることが好ましく、Aは3配位をとる元素であることが好ましい。 Li_3BO_3 では、Liは4配位、Bは3配位をとるため、4配位をとる元素はLiを置換しやすいし、3配位をとる元素はBを置換しやすいからである。また、Mは4配位のときのイオン半径が Li^{+} (4配位) のイオン半径に近いことが好ましく、Aは3配位のときのイオン半径が B^{3+} (3配位) のイオン半径に近いことが好ましい。イオン半径が近ければ、元素の置換が可能と考えられる

からである。参考までに、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのイオン半径を示す。4配位をとるときのイオン半径は、 C^{4+} : 0.15 Å、 Al^{3+} : 0.39 Å、 Si^{4+} : 0.40 Å、 Ga^{3+} : 0.47 Å、 Ge^{4+} : 0.39 Å、 In^{3+} : 0.62 Å、 Sn^{4+} : 0.55 Åである。なお、 Li^+ (4配位) のイオン半径は0.59 Åである。また、3配位をとるときのイオン半径は、 C^{4+} : 0.15 Å、 Al^{3+} : 0.39 Å、 Si^{4+} : 0.40 Å、 Ga^{3+} : 0.47 Å、 Ge^{4+} : 0.39 Å、 In^{3+} : 0.62 Å、 Sn^{4+} : 0.55 Åである。なお、 B^+ (3配位) のイオン半径は0.15 Åである。 $(Li_{x(1-\alpha)}, M_{x\alpha/\beta})^{+} (B_{1-y}, A_y)^{z+} O^{2-}_{\delta}$ において、MはLiよりも価数が高いものであることが好ましく、AはBよりも価数が高いものであることが好ましい。Liよりも価数が高いMでLiを置換した場合、組成の電荷を補償するため、Liに欠陥が導入され、リチウムイオンの伝導経路が増加するからである。また、Bよりも価数が高いAでBを置換した場合も、組成の電荷を補償するため、欠陥が導入される。この場合、Bよりも蒸気圧の高いLiが欠損することで欠陥が導入されることにより、リチウムイオンの伝導経路が増加する。このような、配位数、イオン半径、価数などの観点から、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上であればよいが、M及びAの少なくとも一方はAlであることが好ましい。MやAの導入によりリチウムイオン伝導度を高めることができるが、MやAの少なくとも一方がAlである場合には、リチウムイオンの伝導度をより高めることができるからである。そして、リチウムイオンの伝導度を高めることにより、出力特性を高める効果などが期待できるからである。なお、 $(Li_{x(1-\alpha)}, M_{x\alpha/\beta})^{+} (B_{1-y}, A_y)^{z+} O^{2-}_{\delta}$ は、化学量論組成でなくてもよく、一部が欠損していてもよいし、過剰でもよいし、元素の一部が他の元素に置換されていてもよい。この混合層は、正極活物質の粒子が母材中に分散している構造であることが好ましい。正極活物質の粒子同士の間や正極活物質の粒子と固体電解質との間にリチウムイオンの伝導性を有する $(Li_{x(1-\alpha)}, M_{x\alpha/\beta})^{+} (B_{1-y}, A_y)^{z+} O^{2-}_{\delta}$ が存在することで、正極活物質同士の間や、正極活物

質と固体電解質との間のリチウムイオンの伝導経路をより確保しやすいからである。なかでも、母材は、正極活物質の粒子を含んで融解したのちに固化したもの（融成物）であることがより好ましい。母材が一旦液相化した後に固化したものであれば、正極活物質や固体電解質の間に母材が入り込んで、リチウムイオンの伝導経路をさらに確保しやすいからである。

[0021] 混合層が密着した固体電解質（以下複合体とも称する）において、正極活物質及び固体電解質は、変質したり、反応生成物を生じていないことが好ましい。例えば、正極活物質及び固体電解質は、Cu K α 線を用いたXRD測定において正極活物質と母材との反応生成物のピーク及び、固体電解質と母材との反応生成物のピークが確認されないものであることが好ましい。また、正極活物質と固体電解質との反応生成物のピークも確認されないことが好ましい。このようなものであれば、リチウムイオンの伝導度を低減させるような変質層や第三相の生成が抑制されていると考えられるからである。

[0022] 本発明の全固体型リチウム二次電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、こうしたリチウム二次電池を複数直列に接続して電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。

[0023] 本発明の全固体型リチウム二次電池の構造は、特に限定されないが、例えば図1や図2に示す構造が挙げられる。図1の全固体型リチウム二次電池20は、固体電解質層10と、この固体電解質層10の片面に形成された正極12と、この固体電解質層10のもう片面に形成された負極14とを有する。このうち、正極12は、固体電解質層10に接する混合層12a（正極活物質を含む層）とこの混合層12aに接する集電体12bとからなり、負極14は、固体電解質層10に接する負極活物質層14a（負極活物質を含む層）とこの負極活物質層14aに接する集電体14bとからなる。一方、図2の全固体型リチウム二次電池20は、ガーネット型酸化物からなる固体電解質層10と、この固体電解質層10の片面に形成された正極12と、この固体電解質層10のもう片面にポリマー電解質層16を介して形成された負

極 1 4 とを有する。このうち、正極 1 2 は、混合層 1 2 a と集電体 1 2 b とからなり、負極 1 4 は、負極活物質層 1 4 a と集電体 1 4 b とからなる。

[0024] 次に、本発明の全固体型リチウム二次電池の製造方法について説明する。本発明の全固体型リチウム二次電池の製造方法は、(1) 正極活物質とフラックスとして $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-\delta}$ (式中、M 及び A は、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn のうち少なくとも 1 種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β は M の価数であり、 γ は $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta) \gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。) とを含む原料層を、固体電解質表面に形成する形成工程と、(2) 原料層を形成した固体電解質を、所定の温度で加熱する加熱工程と、を含むものである。

[0025] (1) 形成工程

形成工程では、正極活物質とフラックスとを含む原料層を、固体電解質表面に形成する。なお、正極活物質の詳細については、上述したものと同様であるため、ここでは記載を省略する。フラックスは、 $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-\delta}$ で表されるものである。式中、M 及び A は、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn のうち少なくとも 1 種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β は M の価数であり、 γ は $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta) \gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。 α 及び y は、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$ を満たすことが好ましく、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.3$ を満たすことがより好ましい。フラックスは、M も A も含まない Li_3BO_3 としてもよいし、Li が M で置換されているが B が A で置換されていない $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} \text{B}^{3+} \text{O}^{2-\delta}$ としてもよいし、B が A で置換されているが Li が M で置換されていない $\text{Li}_x (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-\delta}$ としてもよいし、Li が M で置換されかつ B が A で置換されたものとしてもよい。Li が M で置換されかつ B が A で置換されたも

のである場合、MとAとは、同種の元素でもよいし異種の元素でもよい。（ $\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ において、Mは4配位をとる元素であることが好ましく、Aは3配位をとる元素であることが好ましい。 Li_3BO_3 では、Liは4配位、Bは3配位をとるため、4配位をとる元素はLiを置換しやすいし、3配位をとる元素はBを置換しやすいからである。また、Mは4配位のときのイオン半径が Li^+ （4配位）のイオン半径と近いことが好ましく、Aは3配位のときのイオン半径が B^{3+} （3配位）のイオン半径と近いことが好ましい。イオン半径が近ければ、元素の置換が可能と考えられるからである。（ $\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ において、MはLiよりも価数が高いものであることが好ましく、AはBよりも価数が高いものであることが好ましい。Liよりも価数が高いMでLiを置換した場合、組成の電荷を補償するため、Liに欠陥が導入され、リチウムイオンの伝導経路が増加するからである。また、Bよりも価数が高いAでBを置換した場合も、組成の電荷を補償するため、欠陥が導入される。この場合、Bよりも蒸気圧の高いLiが欠損することで欠陥が導入されることにより、リチウムイオンの伝導経路が増加する。このような、配位数、イオン半径、価数などの観点から、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上であればよいが、M及びAの少なくとも一方はAlであることが好ましい。MやAの導入によってリチウムイオン伝導度を高めることができるが、MやAの少なくとも一方がAlである場合には、リチウムイオンの伝導度をより高めることができるからである。そして、リチウムイオンの伝導度を高めることにより、出力特性を高める効果などが期待できるからである。なお、（ $\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ は、化学量論組成でなくてもよく、一部が欠損していてもよいし、過剰でもよいし、元素の一部が他の元素に置換されていてもよい。このフラックスは、後の加熱工程において、少なくとも自らが融解する。その後、少なくとも一部が固化して母材となり、正極活物質とともに、混合層として固体電解質の正極側表面に密着する。このフラックスは、正極活物質や固体電解質の融点

を下げ、融解しやすくする機能を有するものでもよい。このようなものであれば、フラックスの融解及び凝固に際し、正極活物質をも融解及び凝固させることによって、正極活物質と固体電解質とが直接に接する界面をより増加させることができるからである。また、フラックスは、焼結助剤としての機能を有するものでもよい。このようなものであれば、正極活物質どうしや正極活物質と固体電解質との焼結性を高めることによって、リチウムイオンの伝導性をより高めることができるからである。

[0026] 原料層の形成に際しては、正極活物質とフラックスとを混合した混合物を層として形成してもよいし、正極活物質の層を形成してからフラックスの層を形成してもよいし、フラックスの層を形成してから正極活物質の層を形成してもよい。また、正極活物質の層とフラックスの層とを交互に形成してもよい。このように、原料層は、全体として正極活物質とフラックスとを含んでいれば、両者が均一に混合していることを要さない。

[0027] また、原料層の形成に際しては、正極活物質やフラックスに、バインダー等を添加してペースト状にしたもの（以下原料ペーストとも称する）を用いてもよい。バインダーとしては、エチルセルロースやメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系のものや、ブチラール系樹脂、アクリル系樹脂などの各種バインダーを用いることができる。また、ターピオネールやアセトン、トルエンなどの有機溶剤を溶媒として用いてもよい。原料ペーストは、正極活物質やフラックス、バインダー、溶媒などをトリロールミル、ポットミル等を用いる通常のペーストの製造方法を用いて混合することにより得ることができる。固体電解質の表面に原料ペーストの層を形成する方法としては、例えば、ディスペンサー、ディッピング、スプレーなどの公知の液状体供給手法のほか、ドクターブレード法や、スクリーン印刷、メタルマスク印刷などの印刷手法を用いることができる。このうち、スクリーン印刷であれば厚みやパターンを高精度に制御できるため、好ましい。また、メタルマスク印刷によれば、厚みを持って原料ペーストを形成しやすく、このため、形状制御が容易になる。

[0028] (2) 加熱工程

加熱工程では、原料層を形成した固体電解質を、フラックスの融点以上、かつ、正極活物質とフラックスとが化合物を生成する温度及び固体電解質とフラックスとが化合物を生成する温度のうちの低い温度以下の温度で加熱する。このように、フラックスの融点以上の温度で加熱するため、フラックスが液相状態となり、固体電解質との密着性を高めることができる。また、正極活物質とフラックスとが化合物を生成する温度及び固体電解質とフラックスとが化合物を生成する温度のうちの低い温度以下の温度で加熱するため、正極活物質や固体電解質と、フラックスとの反応生成物が生じない。これにより、リチウムイオンの伝導度を低下させるような第三相の生成を抑制できる。さらに、加熱温度は、正極活物質と固体電解質が反応する温度より低い温度であることが好ましい。また、正極活物質や固体電解質の変質が生じない温度であることが好ましい。これにより、リチウムイオンの伝導度を低下させるような第三相や変質層の生成をより抑制できる。なお、正極活物質や固体電解質の変質が生じない温度は、正極活物質や固体電解質の合成時の処理温度に基づいて定めてもよい。合成時の処理温度よりも低温であれば変質が生じにくいと考えられるからである。加熱温度は、具体的には、600℃を超え900℃以下が好ましく、650℃以上800℃以下がより好ましく、700℃以上750℃以下がさらに好ましい。加熱時の雰囲気は特に限定されないが、大気雰囲気や酸化性雰囲気であることが好ましい。このような雰囲気では、 Li_3BO_3 の構造から酸素の脱離が抑制され、また、正極活物質や固体電解質が酸化物である場合には、正極活物質や固体電解質からの酸素の脱離が抑制される。このため、フラックスや正極活物質、固体電解質の変質が生じにくく、また、反応生成物が生じにくいからである。

[0029] このような全固体型リチウム二次電池の製造方法では、固体電解質の正極側表面に、正極活物質と母材として $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}$ 。(式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価

数であり、 γ は $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_\alpha)$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta) \gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。)とを含む混合層が密着している全固体型リチウム二次電池を得ることができる。このため、気相法を用いなくても、全固体型リチウム二次電池のエネルギー密度をより高めることができる。

[0030] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

実施例

[0031] 以下では、本発明の全固体型リチウム二次電池を具体的に作製した例を、実施例として説明する。

[0032] [実施例 1]

(1) 固体電解質の作製

Li_2CO_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 、および、 Nb_2O_5 を出発原料とし、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ （以下では LLZONb とも称する）の基本組成の化学量論比になるようにこの出発原料を秤量し、エタノール中にて遊星ボールミル（300rpm／ジルコニアボール）で4時間、混合・粉砕を行った。次に、出発原料（無機材料）の混合粉末をジルコニアボールとエタノールから分離したのち、 Al_2O_3 るつぼ中にて、950℃、10時間の条件で大気雰囲気中で仮焼を行った。その後、本焼成での Li の欠損をも補う目的で、仮焼した粉末に対して Li_2CO_3 を無機材料中の Li 量に対して Li 量が5at%となるように添加し、仮焼した粉末の粉砕と混合の目的で、エタノール中にて遊星ボールミル（300rpm／ジルコニアボール）で6時間粉砕混合した。得られた粉末を再び大気圧下、950℃、5時間の条件下で仮焼した。続いて、得られた粉末を直径13mm、厚さ2mmに成形し冷水間等方加圧(CIP)を施したのち、成形焼成温度を1150℃とし、36時間、大気中の条件下で本焼成を行い、ペレット状の固体電解質を得た。CIPは、溶媒を水とし、27℃、200MPaの条件で行った。

[0033] (2) 正極活物質ペーストの作製

Li_2CO_3 および CoO を出発原料とし、 Li_2CO_3 と CoO とのモル比が1 : 2 (総量約50 g) となるようにこの出発原料を秤量し、エタノール (100 ml) 中にて遊星ボールミル (300 rpm / ジルコニアポッド (500 cc) / ジルコニアビーズ (3 mm ϕ 、500 g)) で1時間、混合・粉砕を行った。その後、設定温度80℃の乾燥機中にて脱溶媒を行った後、篩にて、ジルコニアビーズと原料混合粉末を分離した。その粉末をアルミナるつぼ中にて850℃、20時間、大気中条件下で熱処理することで LiCoO_2 粉末を合成した。合成した LiCoO_2 粉末20 gとバインダー (日新化成製、ECビヒクル (エチルセルロースとターピオネールの混合物)) 12 gとを混合し、正極活物質ペーストを作製した。

[0034] (3) フラックスペーストの作製

Li_2CO_3 および B_2O_3 を出発原料とし、 Li_2CO_3 と B_2O_3 とのモル比が1 : 1 (総量約50 g) となるようにこの出発原料を秤量し、エタノール (100 ml) 中にて遊星ボールミル (300 rpm / ジルコニアポッド (500 cc) / ジルコニアビーズ (3 mm ϕ 、500 g)) で1時間、混合・粉砕を行った。その後、設定温度80℃の乾燥機中にて脱溶媒を行った後、篩にて、ジルコニアビーズと原料混合粉末を分離した。その粉末をアルミナるつぼ中にて600℃、12時間、大気中条件下で熱処理することで Li_3BO_3 粉末を合成した。合成した Li_3BO_3 粉末20 gとバインダー (日新化成製、ECビヒクル) 14 gとを混合し、フラックスペーストを作製した。

[0035] (4) 電池の作製

作製したペレット状の固体電解質の表面をサンドペーパー (#6000) で研磨した。この研磨面にスクリーン印刷法にて、フラックスペーストを塗布した。このときスクリーンのサイズは10 mm ϕ とした。そして、150℃に設定した乾燥機中にて約10分間かけて脱溶媒を行った。なお、脱溶媒後のフラックスペーストの重量は約1.8 mgであった。この Li_3BO_3 の上に、10 mm ϕ のスクリーンを利用して正極活物質ペーストを塗布し、15

0℃に設定した乾燥機中にて約10分間かけて脱溶媒を行った。なお、脱溶媒後の正極活物質ペーストの重量は約1.8mgであった。得られたものを、大気中にて750℃にて1時間加熱して焼き付けを行い複合体を作製した。なお、この焼き付けの際、 Li_3BO_3 は液相化し、原料層は、 LiCoO_2 — Li_3BO_3 混合層となった。そして、得られた複合体の混合層表面に、集電体としてのAuをスパッターコートした。その後、Ar雰囲気グローブボックス中で、正極（混合層）を焼き付けたのと反対側の面に負極としてのLiIn（20質量%In）を押しつけて負極とした。この電池を密閉容器中にいれ、絶縁したリード線を容器外に取り出すことで集電極とした。

[0036] (5) XRD測定

作製した複合体について、XRD測定を行った。XRD測定は、Rigaku社製TTRにて、線源： $\text{CuK}\alpha$ 線、1step:0.02deg/sec、 $2\theta=10\sim80\text{deg}$.の範囲で測定を実施した。

[0037] (6) SEM観察

作製した複合体についてSEM観察を行った。SEM観察は、走査電子顕微鏡（HITACHI製、S-3400N）を用いて行った。

[0038] (7) 充放電試験

25℃に設定した恒温槽中にて、以下の実験を行った。

(A) 定電圧充放電

以下の条件で、定電圧充放電を行った。

レート:0.1mV/sec. 走査電位:2.5~4.2V (vs. Li^+/Li)

(B) 定電流充放電

以下の条件で、定電流充放電を行った。

電流値:2.5 $\mu\text{C cm}^{-2}$ 走査電位:2.5~4.2V (vs. Li^+/Li)

[0039] [実施例2~4]

700℃で焼き付けを行った以外は実施例1と同様の工程を経て実施例2

の電池を作製した。また、800℃で焼き付けを行った以外は実施例1と同様の工程を経て実施例3の電池を作製した。また、900℃で焼き付けを行った以外は実施例1と同様の工程を経て実施例4の電池を作製した。

[0040] [実施例5]

上記「(3) フラックスペーストの作製」に代えて、以下の「(3') フラックスペーストの作製」を行った以外は、実施例1と同様の工程を経て実施例5の電池を作製した。

[0041] (3') フラックスペーストの作製

Li_2CO_3 、 B_2O_3 及び $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、 Li_2CO_3 と B_2O_3 と $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ とのモル比が2.358 : 1 : 0.107 (総量約50g)となるようにこの出発原料を秤量し、エタノール(100ml)中にて遊星ボールミル(300rpm/ジルコニアポッド(500cc)/ジルコニアビーズ(3mmφ、500g)で1時間、混合・粉砕を行った。その後、設定温度80℃の乾燥機中にて脱溶媒を行った後、篩にて、ジルコニアビーズと原料混合粉末を分離した。その粉末をアルミナるつぼ中にて600℃、12時間、大気中条件下で熱処理することで粉末を合成した。得られた粉末について、Rigaku社製TTRにて、線源：CuK α 線、1step : 0.02deg/sec、 $2\theta = 10 \sim 70$ deg.の範囲でXRD測定を実施した。図3にこの粉末のXRDパターンを示す。XRDパターンは、PDF#00-054-1116と一致したことから、この粉末は、 $\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$ であることが確認された。合成した $\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$ 粉末20gとバインダー(日新化成製、ECビヒクル)14gとを混合し、フラックスペーストを作製した。なお、Alは4配位をとりやすいことから、実施例5では、Alは主にLiを置換していると考えられる。

[0042] [比較例1]

600℃で焼き付けを行った以外は実施例1と同様の工程を経て比較例1の電池を作製した。

[0043] [比較例2, 3]

フラックスとして B_2O_3 を用い、 $900^\circ C$ で焼き付けを行った以外は、実施例1と同様の工程を経て比較例2の電池を作製した。また、フラックスとして $Li_2B_4O_7$ を用い、 $900^\circ C$ で焼き付けを行った以外は、実施例1と同様の工程を経て比較例3の電池を作製した。

[0044] [比較例4～6]

フラックスとして B_2O_3 を用い、 $900^\circ C$ で焼き付けを行った以外は、実施例1と同様の工程を経て比較例4の電池を作製した。フラックスとして WO_3 を用い、 $900^\circ C$ で焼き付けを行った以外は、実施例1と同様の工程を経て比較例5の電池を作製した。また、フラックスとして Li_2WO_4 を用い、 $950^\circ C$ で焼き付けを行った以外は、実施例1と同様の工程を経て比較例6の電池を作製した。

[0045] [比較例7]

フラックスを用いず、 $850^\circ C$ で焼き付けを行った以外は、実施例1と同様の工程を経て比較例7の電池を作製した。

[0046] [比較例8]

実施例1に記載の方法で作製した固体電解質に、正極活物質($LiCoO_2$)をPLD法で密着させた電池を作製し、比較例8とした。PLD法では、Nd-YAGレーザー($\lambda = 266\text{ nm}$, $E = \sim 1\text{ J cm}^{-2}\text{ pulse}^{-1}$)を用い、製膜時のチャンバー酸素圧 P_{O_2} を 10 Pa とし、温度を常温とした。正極活物質層は直径 6 mm 、厚さ $4\text{ }\mu\text{ m}$ であった。その後、正極活物質層を備えたペレットを電気炉中にて $500^\circ C$ 、1時間の条件(大気雰囲気)でアニール処理したのち、正極活物質層の上にAuペーストを塗布し、 $400^\circ C$ 、30分の条件で正極集電体であるAu金属板を焼きつけた。正極活物質層とAu金属板とAuペーストとが正極に相当する。その後、この正極の付いたペレットをグローブボックス(Ar雰囲気)中に導入後、正極の付いていない面に負極 $LiIn$ (In_2O 質量%)を押し付けることで比較例8の電池を作製した。

[0047] [参考例1～3]

LiCoO_2 の代わりに LLZONb を用い、 900°C で焼き付けを行った以外は実施例1と同様の工程を経て、参考例1の複合体を作製した。また、フラックスに Li_2MoO_4 を用い、 750°C で焼き付けを行った以外は参考例1と同様の工程を経て、参考例2の複合体を得た。また、フラックスに Li_2WO_4 を用い、 850°C で焼き付けを行った以外は参考例1と同様の工程を経て、参考例3の複合体を得た。

[0048] [参考例4]

Al_2O_3 基板を用意し、表面をサンドペーパー（＃6000）で研磨した。この研磨面にスクリーン印刷法にて、実施例1の「（3）フラックスペーストの作製」で得られたフラックスペーストを塗布した。このときのスクリーンのサイズは $10\text{mm}\phi$ とした。そして、 150°C に設定した乾燥機中にて約10分間かけて脱溶媒を行った。なお、脱溶媒後のフラックスペーストの重量は約 1.8mg であった。得られたものを、大気中 700°C にて1時間加熱して焼き付けを行い、複合体を得た。この複合体について、XRD測定を行った。XRD測定は、Rigaku社製TTRにて、線源： $\text{CuK}\alpha$ 線、 $1\text{step} : 0.02\text{deg}/\text{sec}$ 、 $2\theta = 10 \sim 90\text{deg}$. の範囲で測定を実施した。

[0049] [参考例5]

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 LiPON 、 Li_3PO_4 、 Li_2CO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$ のペレット状の試料を作製し、それぞれ、室温でのリチウムイオン伝導率を測定した。リチウムイオン伝導率の測定は、作製した試料に Au をイオンコーターで形成することで電極とし、交流インピーダンス測定によりリチウムイオン伝導率を測定した。

[0050] [実験結果]

図4に、実施例1の複合体のXRDスペクトルを示す。図4より、作製した試料には LiCoO_2 （正極活物質）と、 Li_3BO_3 （母材）、 LLZONb （固体電解質）のピークが観察された。以上のことから、 Li_3BO_3 や、 Li

CoO_2 、 LLZO は、化学反応や第三相の形成、変質などを生じていないことがわかった。

[0051] 図5に、参考例4の複合体のXRDパターンを示す。このXRDパターンでは、 Li_3BO_3 と基板として用いた Al_2O_3 のピークが確認された。このことから、基板として Al_2O_3 を用いた場合でも、 Li_3BO_3 と Al_2O_3 は、化学反応や第三相の形成、変質などを生じないことがわかった。また、実施例1の複合体では、 LiCoO_2 や LLZO のピークが大きく、 Li_3BO_3 のピークを判別しにくかったが、実施例1と同様の焼成条件で作製した参考例4の複合体で Li_3BO_3 のピークを明確に確認できた。このことから、実施例1の複合体でも参考例4と同様に Li_3BO_3 が生成していると推察された。

[0052] 図6に、実施例1の複合体の断面SEM写真（二次電子像）を示す。図6より、混合層（ LiCoO_2 — Li_3BO_3 ）／固体電解質（ LLZO ）界面は、二次元的又は三次元的な（点接触でない）接合界面によって密着し、また、製造時において、界面で化学反応や大きな元素拡散などが生じていないことがわかった。比較として、フラックスのない LiCoO_2 ペーストを LLZO ペレット上に塗布して実施例1と同一条件で焼き付けた比較例7の複合体の断面をSEM観察した。図7に、比較例7の複合体の断面SEM写真を示す。比較例7の複合体では、 LiCoO_2 が粒子状態で LLZO 上に堆積し、接合界面が点接触であることがわかった。

[0053] 図8に、実施例1の複合体の断面SEM写真（反射電子像）を示す。図8（a）が低倍率、図8（b）が高倍率の写真である。一般に、反射電子像では、重元素は白色に、軽元素は黒色にコントラストが付く。このため、重元素である La 及び Zr を含む LLZO が最も白く、重元素が Co のみである LiCoO_2 が LLZO の次に白く、軽元素のみからなる Li_3BO_3 が最も黒くなる。このことから、実施例1の複合体では、正極活物質の粒子である LiCoO_2 が、母材である Li_3BO_3 中に分散していることがわかった。

[0054] 図9に、実施例1の電池と、比較例7、8の電池の定電圧充放電結果を示す。母材を有する実施例1の電池は、PLD法で作製した比較例8の電池と

同等の電池特性を持つことがわかった。また、母材を有しない比較例 7 の電池では充放電特性が非常に小さかった。この理由は以下のように推察された。母材を有していない LiCoO_2 層は粒子の集合体であり、 LiCoO_2 と LLZONb や、 LiCoO_2 同士の接触が点接触となる。このため、リチウムイオン伝導パスが十分に形成されず、十分な充放電特性が得られないと考えられる。

[0055] 図 10 および図 11 に、実施例 1 の電池の定電流充放電の測定結果を示す。実施例 1 の電池の正極の単位面積あたりの容量は約 $212 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ であった (図 10)。また、正極活物質の単位重量あたりの容量は、 103mAh g^{-1} であった (図 11)。 LiCoO_2 の理論容量は 136mAh g^{-1} であることから (4.2V (vs. Li^+/Li) 時に CoO_2 層に対して Li が 0.5mol 脱離すると仮定)、実施例 1 では、活物質の利用率は約 75% であることがわかった。

[0056] 図 12 に、熱処理温度と電池容量との関係を示すグラフを示す。この図 12 は、実施例 1 ~ 3 及び比較例 3, 5 の実験結果に基いて作成したものである。図 12 より、熱処理温度は、 600°C を超え 900°C 以下が好ましく、 650°C 以上 800°C 以下がより好ましく、 700°C 以上 750°C 以下がさらに好ましいことが分かった。 650°C 以下で電池容量が低かった原因は、以下のように推察された。本発明の電池が作動するためには、フラックスが一旦液相化したものであることが重要である。今回用いたフラックス (Li_3BO_3) の融点が 650°C 程度であることから、融点以下では十分に液相化せずに LiCoO_2 粒子間や、 LiCoO_2 と LLZONb との間のリチウムイオン伝導パスが形成されなかったと推察された。その一方で、温度が 900°C の場合では、 LiCoO_2 と LLZONb との化学反応などが生じると考えられる。そのため、 LiCoO_2 の分解や界面でリチウムイオンの移動などによって高抵抗となる第三相が形成したと考えられる。これによって電池容量は低下したと推察された。

[0057] 表 1 に、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 8 の実験結果 (接合可否、放電容量)

を、表2に参考例1～3の実験結果（接合可否）を、表3に参考例5の実験結果（リチウムイオン伝導率）を示す。この結果より、フラックスはホウ素（B）を含むものであることが好ましいことがわかった。また、ホウ素を含むものであっても、 B_2O_3 を用いた比較例2や、 $Li_2B_4O_7$ を用いた比較例3では、充放電ができなかった。比較例2の複合体をXRDで確認したところ、 $Li-B-O$ 系の化合物の生成が確認された。このことから、フラックスが正極活物質や固体電解質からリチウムを引き抜いてしまったものと推察され、フラックスは、このような反応が生じにくいものである必要があることがわかった。また、実施例のうち、加熱温度が $900^{\circ}C$ の実施例4では、接合界面に $LiCO_3BO_3$ が生じていた。このことから、フラックスと正極活物質とが反応することにより充放電特性が低下するものと推察され、加熱温度は、正極活物質や固体電解質と反応しない温度とすることが好ましいことがわかった。なお、参考例1では、 $LiCO_2O_2$ のかわりに $LLZONb$ を用いたが、複合体をXRD測定しても異相が確認されなかった。このことから、実施例4の接合界面に生じた $LiCO_3BO_3$ における Li は $LiCO_2O_2$ に由来するものと推察された。また、実施例と同じフラックスである Li_3BO_3 を用いた比較例1でも、混合層が固体電解質に密着していなかった。これは、フラックスが十分に融解していないためと推察された。このことから、加熱温度は、フラックスの融点以上であることが必要であることがわかった。さらに、 Bi_2O_3 を用いた比較例4や、 WO_3 を用いた比較例5では、接合ができなかった。また、 Li_2WO_4 を用い $950^{\circ}C$ で加熱した比較例6では接合はできたものの、充放電容量はごくわずかであった。以上より、フラックスの種類や加熱温度の選択が、電池特性に大きな影響を与えることがわかった。なお、 Li_3BO_3 は、リチウムイオン伝導性を有するものである。このため、正極活物質と固体電解質との間のリチウムイオンの伝導度の低減をより抑制できると推察された。

[表1]

	フラックス	加熱温度 (°C)	接合 ¹⁾ 可否	放電容量 (μAhcm^{-2})	備考
実施例1	Li_3BO_3	750	○	212	—
実施例2	Li_3BO_3	700	○	208	—
実施例3	Li_3BO_3	800	○	107	—
実施例4	Li_3BO_3	900	○	11	界面に LiCoBO_3 を形成
実施例5	$\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$	750	○	205	—
比較例1	Li_3BO_3	600	△	3	—
比較例2	B_2O_3	900	○	≤ 1	Li-B-O系化合物生成
比較例3	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	900	○	≤ 1	—
比較例4	Bi_2O_3	900	×	実施せず	表面近傍で LLZONb が分解
比較例5	WO_3	900	×	0	全く反応せず
比較例6	Li_2WO_4	950	△	3	容量は融剤無し同等以下
比較例7	無し	850	△	1	—
比較例8	気相法(フラックス無)		○	200	—

1) ○: 接合可(密着) △: 接合可(点接触) ×: 接合不可

[0059] [表2]

	フラックス	加熱温度 (°C)	接合 ¹⁾ 可否
参考例1	Li_3BO_3	900	○
参考例2	Li_2WO_4	850	×
参考例3	Li_2MoO_4	750	×

1) ○: 接合可(密着)
×: 接合不可

[0060] [表3]

材質	室温でのリチウムイオン伝導率 (S/cm)
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	2.0×10^{-4}
$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	8.0×10^{-4}
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$	6.0×10^{-5}
LiPON	2.0×10^{-6}
Li_3PO_4	1.0×10^{-7}
Li_2CO_3	$< 10^{-9}$
Li_3BO_3	8.0×10^{-8}
$\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$	5.6×10^{-6}

[0061] なお、フラックスとして、 Li_3BO_3 のLiやBの一部をAlやSiに置換したものを用いた場合であっても、実施例1と同様の電池を作製し、充放電試験を行ったところ、実施例1と同等以上の結果が得られた。このことから、フラックスは Li_3BO_3 に限定されず、LiやBの一部が他の元素に置換されたものでもよいことがわかった。具体的には、フラックスとして Li_3BO_3 を用いた実施例1と $\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$ を用いた実施例5とは、接合可否及び放電容量がともにほぼ同等の結果を示した。このことから、LiやBの一部がAlに置換されたものとしても良好な接合状態とすることができ、放電容量を高めることができることが分かった。さらに、表3より、 Li_3BO_3 のリチウムイオン伝導率に比して、 $\text{Li}_{2.358}\text{Al}_{0.214}\text{BO}_3$ のリチウムイオン伝導率が高かった。このことから、LiやBの一部がAlに置換されたものとする、リチウムイオン伝導率を高めることができることがわかった。ところで、全固体型リチウムイオン電池において、正極、負極及び固体電解質を構成する材質のリチウムイオン伝導率が高いほど出力特性が良好であることが知られている。このことから、LiやBの一部がAlに置換されたものとする、出力特性も高めることができると推察された。また、C, Si, Ga, Ge, In, Snなどであっても、配位数、イオン半径、価数などがAlと近い値をとるため、Alと同様の効果が得られるものと推察された。

[0062] この出願は、2011年6月20日に提出された日本国特許出願第2011-136509号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、全固体型リチウムイオン二次電池に利用可能である。

符号の説明

[0064] 10 固体電解質層、11 電極、12 正極、12a 混合層、12b 集電体、14 負極、14a 負極活物質層、14b 集電体、16 ポリマー電解質層、20 全固体型リチウム二次電池。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を有する正極と、
負極活物質を有する負極と、
前記正極と前記負極との間に介在し、リチウムイオンを伝導する固体電解質と、
を備え、
前記固体電解質の前記正極側表面には、前記正極活物質と母材として $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}_{2-\delta}$ (式中、M及びAは、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はMの価数であり、 γ は $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)\gamma + z = 2\delta$ の関係式を満たす。)とを含む混合層が密着している、
全固体型リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記混合層は、前記正極活物質の粒子が前記母材中に分散している構造である、請求項1に記載の全固体型リチウム二次電池。
- [請求項3] 前記母材は、前記正極活物質の粒子を含んで融解したのちに固化したものである、請求項1又は2に記載の全固体型リチウム二次電池。
- [請求項4] 前記正極活物質及び前記固体電解質は、CuK α 線を用いたXRD測定において、前記正極活物質と前記母材との反応生成物のピーク及び、前記固体電解質と前記母材との反応生成物のピークが確認されない、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体型リチウム二次電池。
- [請求項5] 前記固体電解質は、基本式 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{A}_{2-x}\text{O}_{12}$ (式中、Aは、Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, GaおよびGeからなる群より選ばれた1種類以上の元素、 x は $1.4 \leq x < 2$) で表されるガーネット型酸化物である、請求項1～4のいずれか1項

に記載の全固体型リチウム二次電池。

[請求項6] 前記母材は、 $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} \text{B}^{3+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体型リチウム二次電池。

[請求項7] 前記母材は、 $\text{Li}^+_x (\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体型リチウム二次電池。

[請求項8] 前記母材は、 $\text{Li}_3 \text{BO}_3$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載の全固体型リチウム二次電池。

[請求項9] 正極活物質とフラックスとして $(\text{Li}_{x(1-\alpha)}, \text{M1}_{x\alpha/\beta})^{\gamma+} (\text{B}_{1-y}, \text{M2}_y)^{z+} \text{O}^{2-}_{\delta}$ (式中、M1及びM2は、各々、C, Al, Si, Ga, Ge, In, Snのうち少なくとも1種以上の元素であり、 α は $0 \leq \alpha < 1$ を満たし、 β はM1の価数であり、 γ は $(\text{Li}^+_{x(1-\alpha)}, \text{M1}_{\alpha})$ の平均価数であり、 y は $0 \leq y < 1$ を満たし、 z は $(\text{B}_{1-y}, \text{A}_y)$ の平均価数であり、 $x, \alpha, \beta, \gamma, z, \delta$ は $(x(1-\alpha) + x\alpha/\beta)^{\gamma+} + z = 2\delta$ の関係式を満たす。) とを含む原料層を、固体電解質表面に形成する形成工程と、

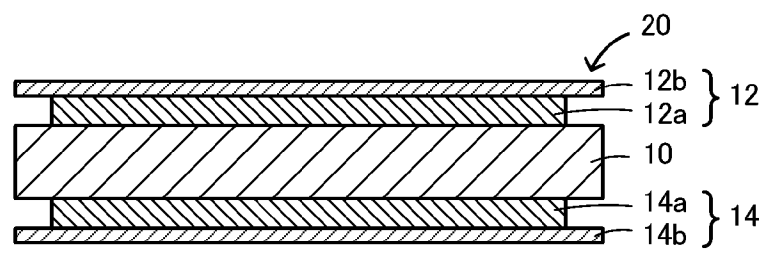
前記原料層を形成した固体電解質を、前記フラックスの融点以上、かつ、前記正極活物質と前記フラックスとが化合物を生成する温度及び前記固体電解質と前記フラックスとが化合物を生成する温度のうちの低い温度以下の温度で加熱する加熱工程と、

を含む、全固体型リチウム二次電池の製造方法。

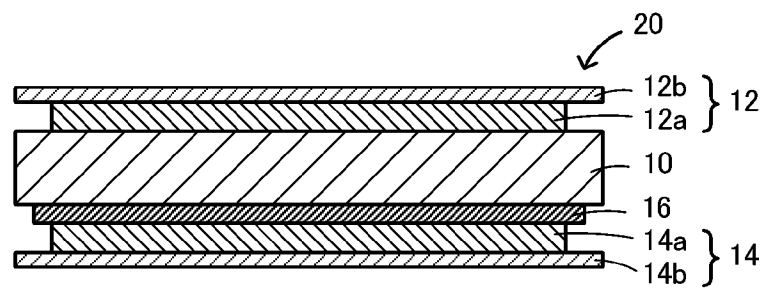
[請求項10] 前記加熱工程では、 650°C 以上 800°C 以下の温度で加熱する、請求項9に記載の全固体型リチウム二次電池の製造方法。

[請求項11] 前記固体電解質は、基本式 $\text{Li}_{5+x} \text{La}_3 \text{Zr}_x \text{A}_{2-x} \text{O}_{12}$ (式中、Aは、Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, GaおよびGeからなる群より選ばれた1種類以上の元素、 x は $1.4 \leq x < 2$) で表されるガーネット型酸化物である、請求項9又は10に記載の全固体型リチウム二次電池の製造方法。

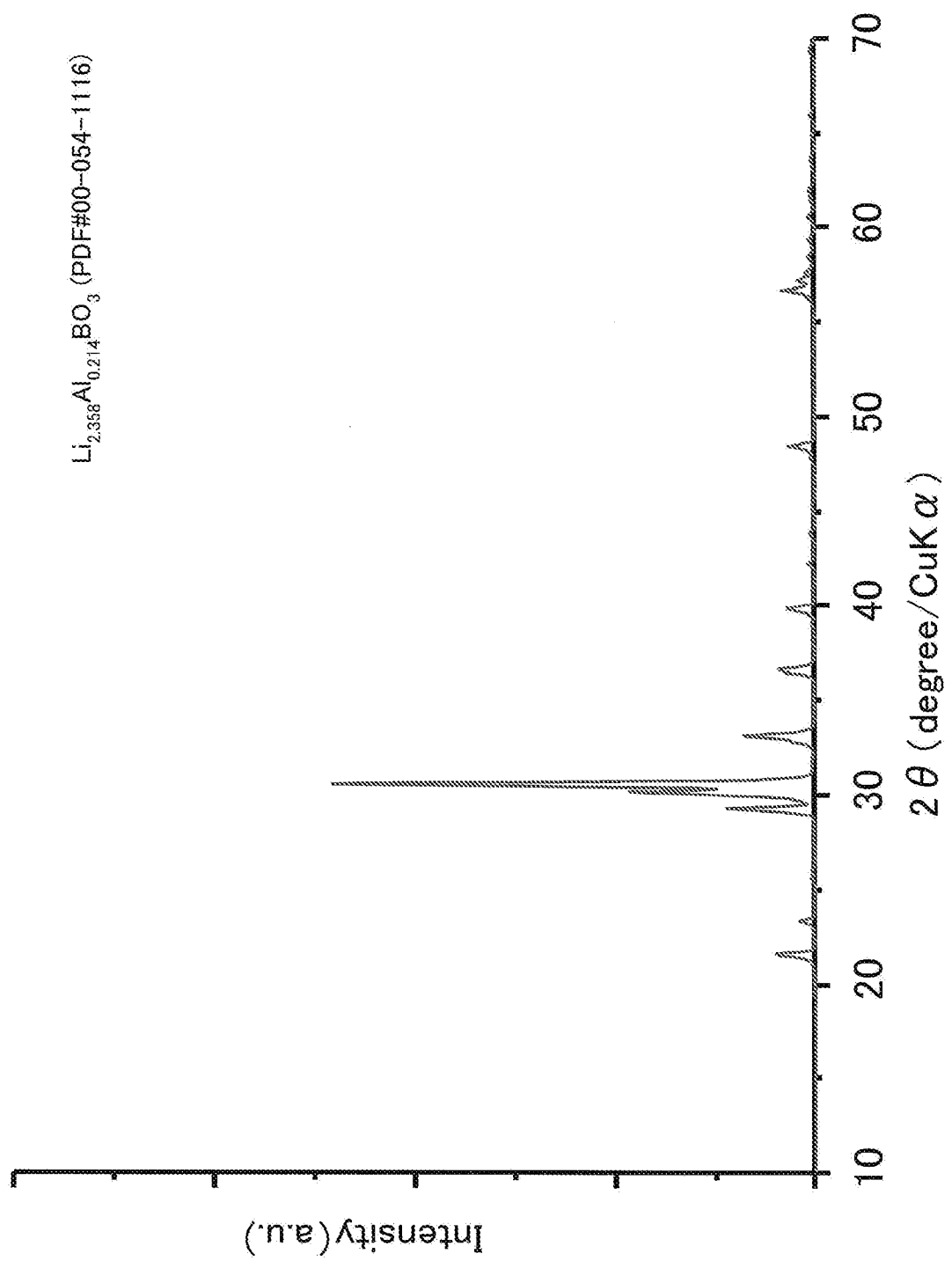
[図1]



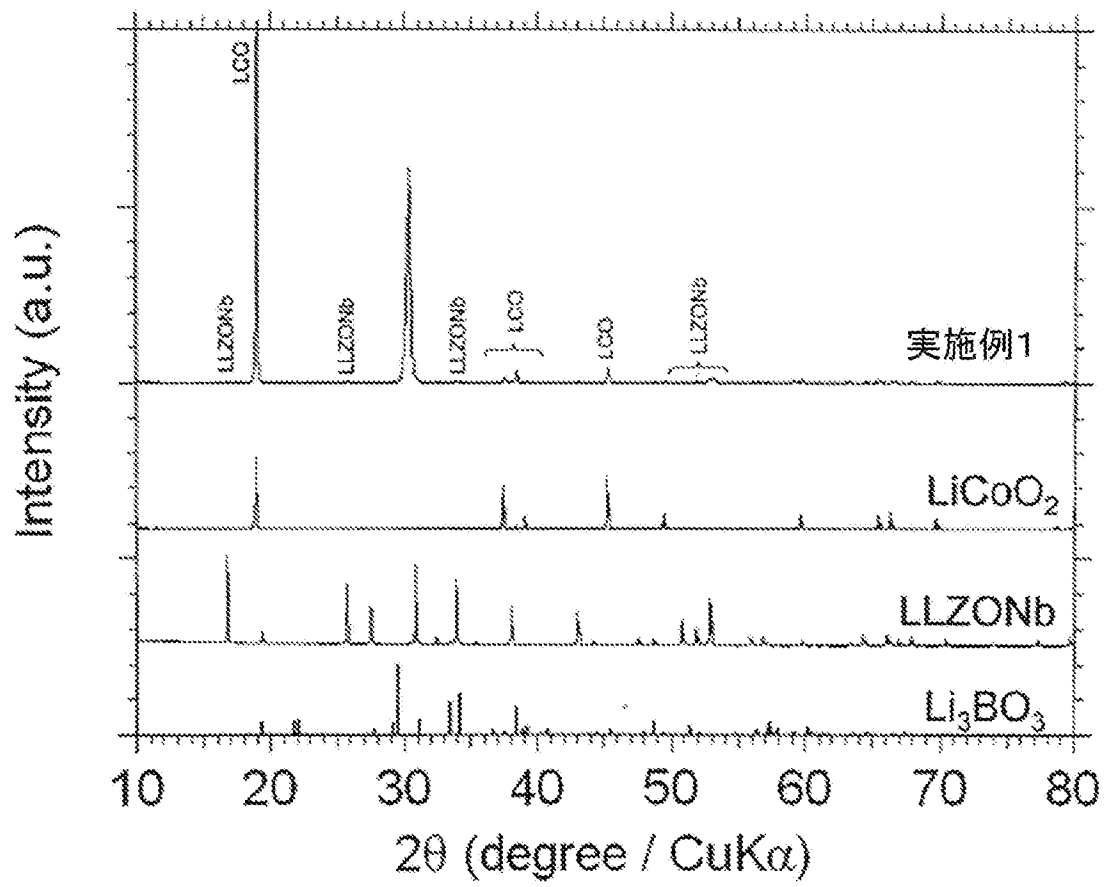
[図2]



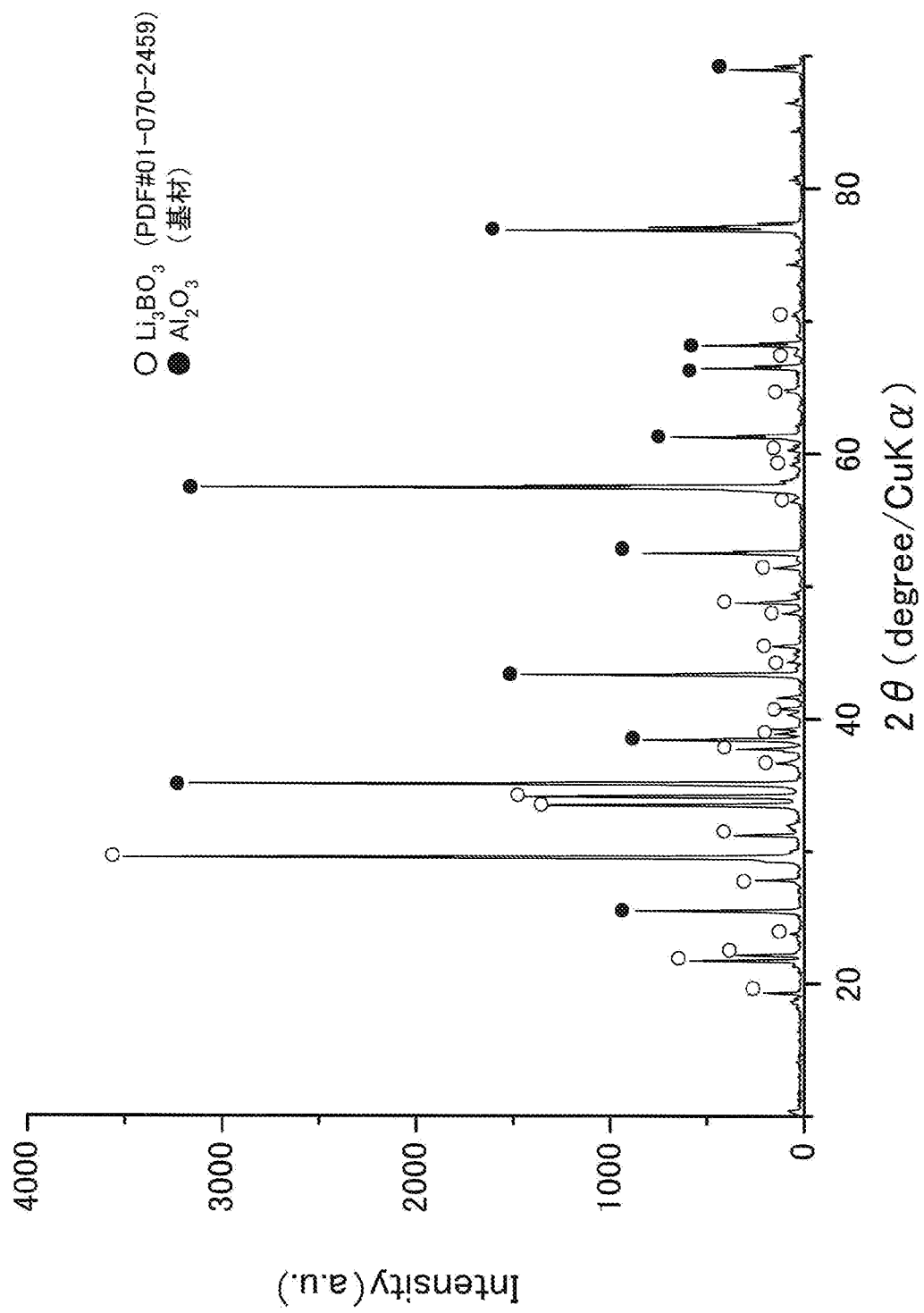
[図3]



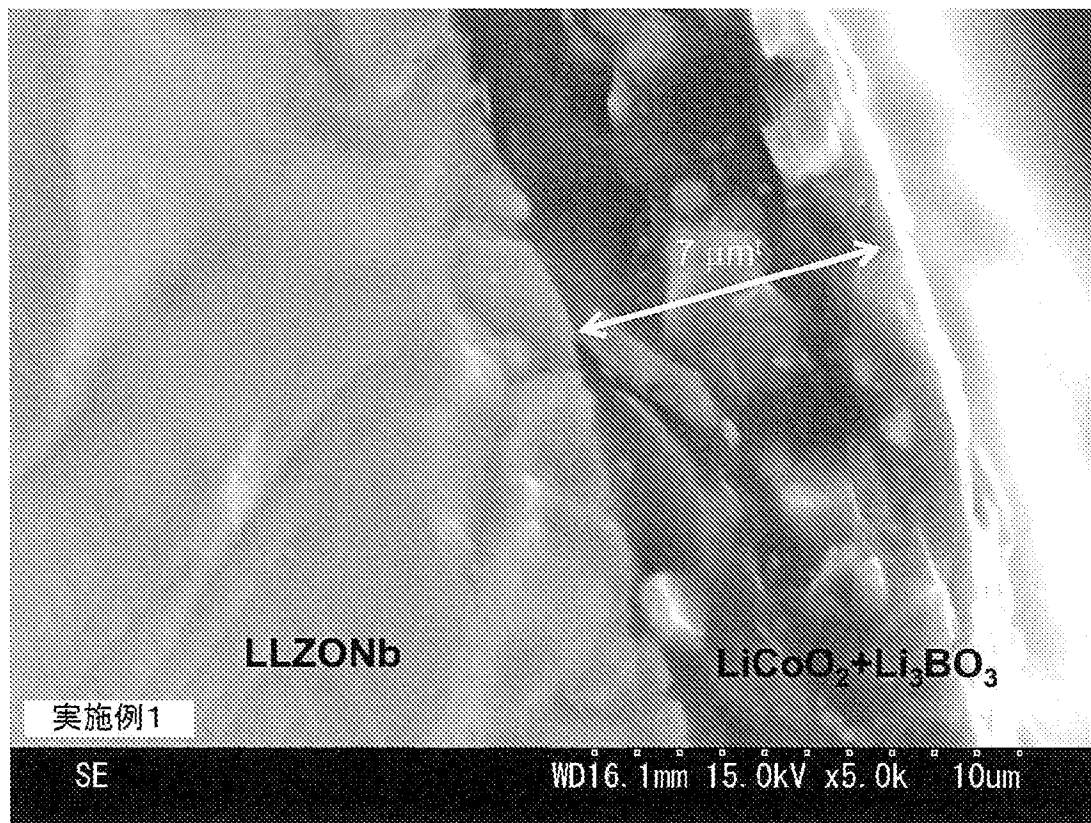
[図4]



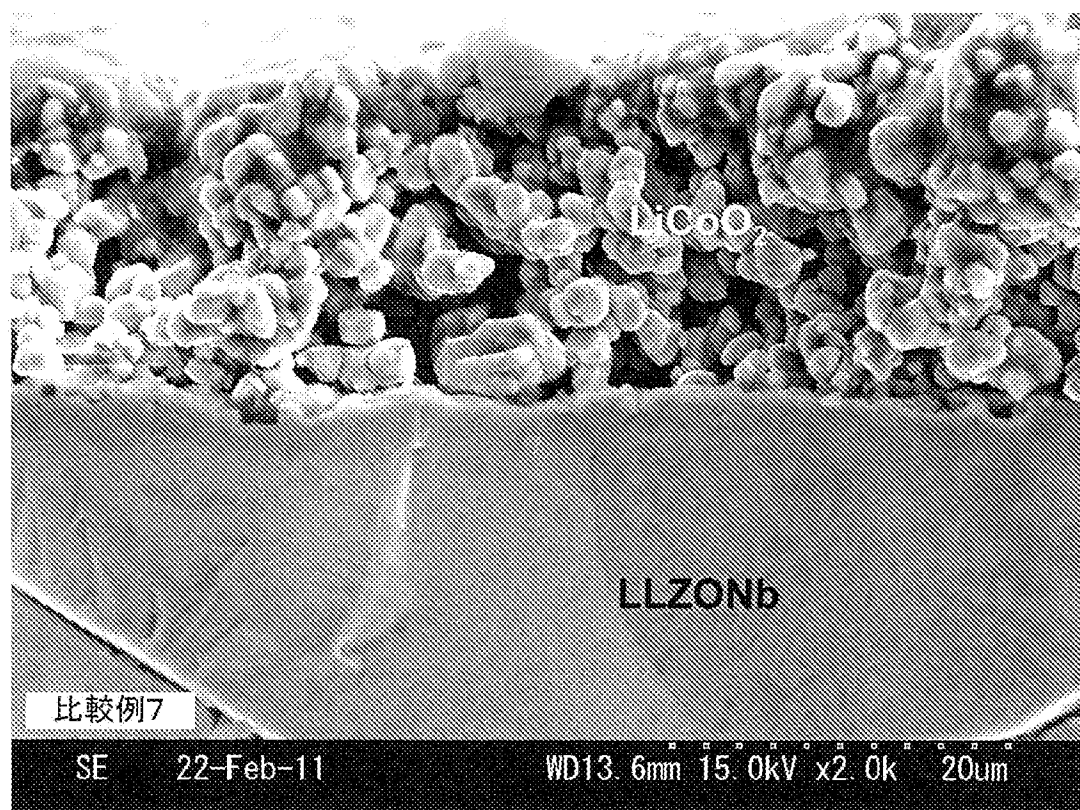
[図5]



[図6]

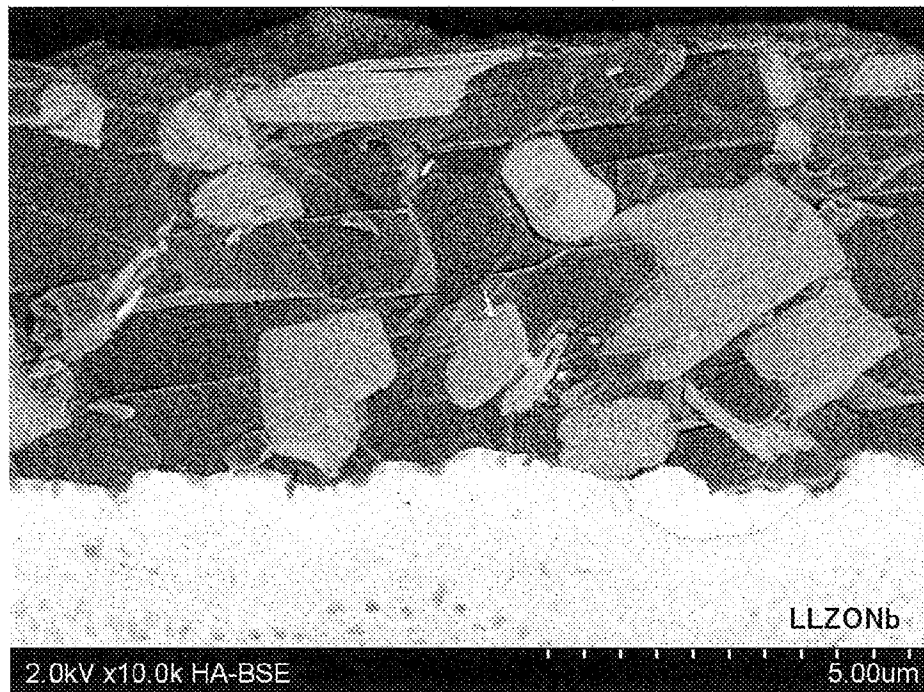


[図7]

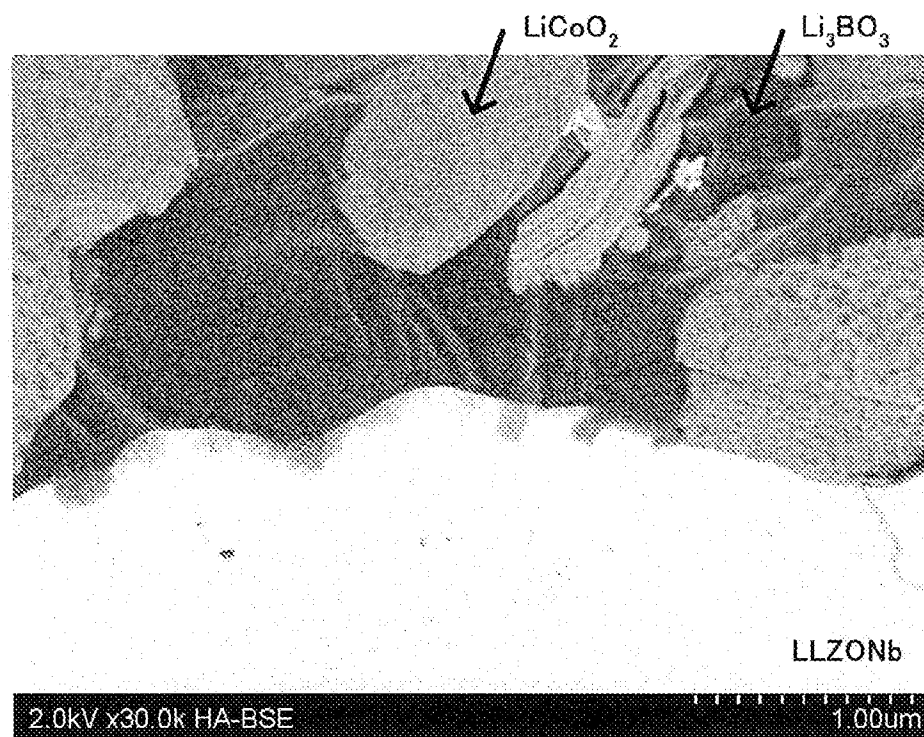


[図8]

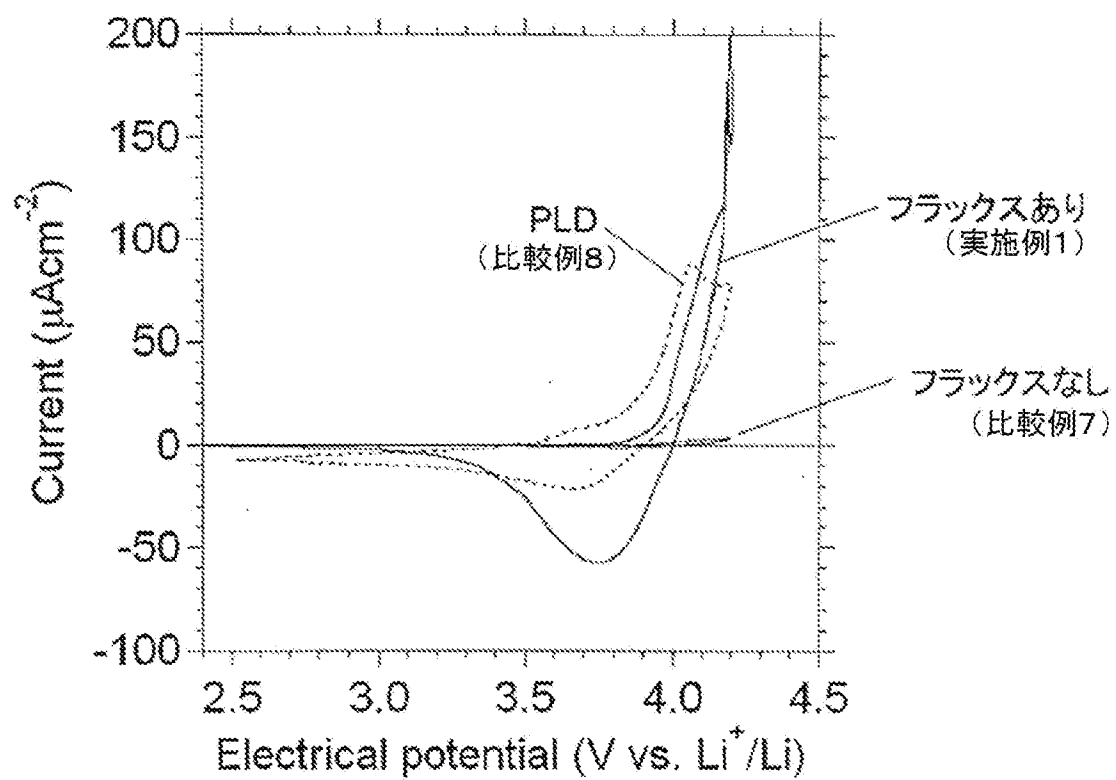
(a)



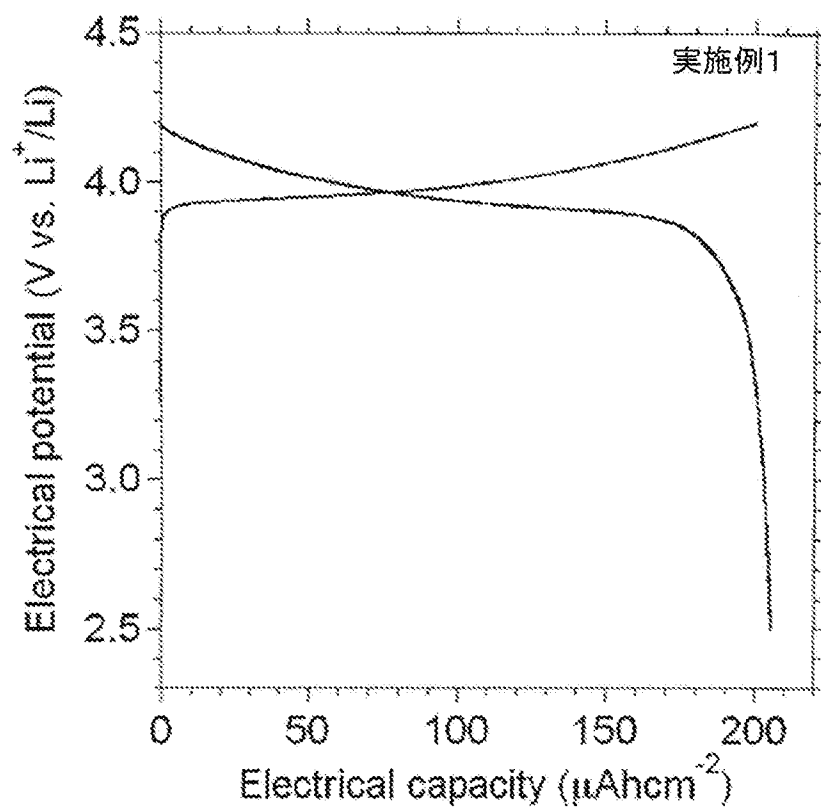
(b)



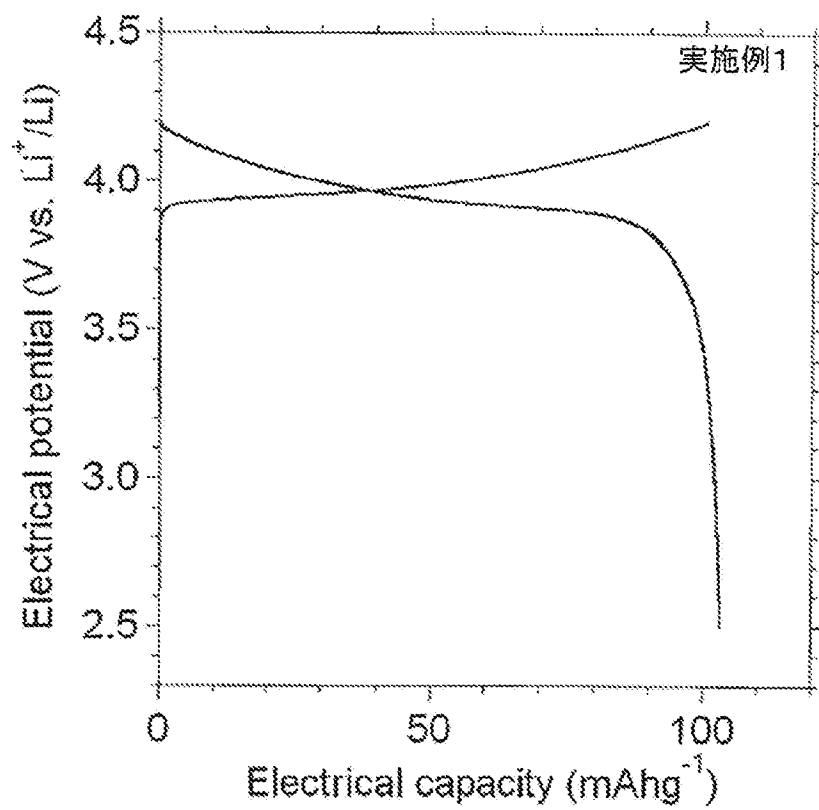
[図9]



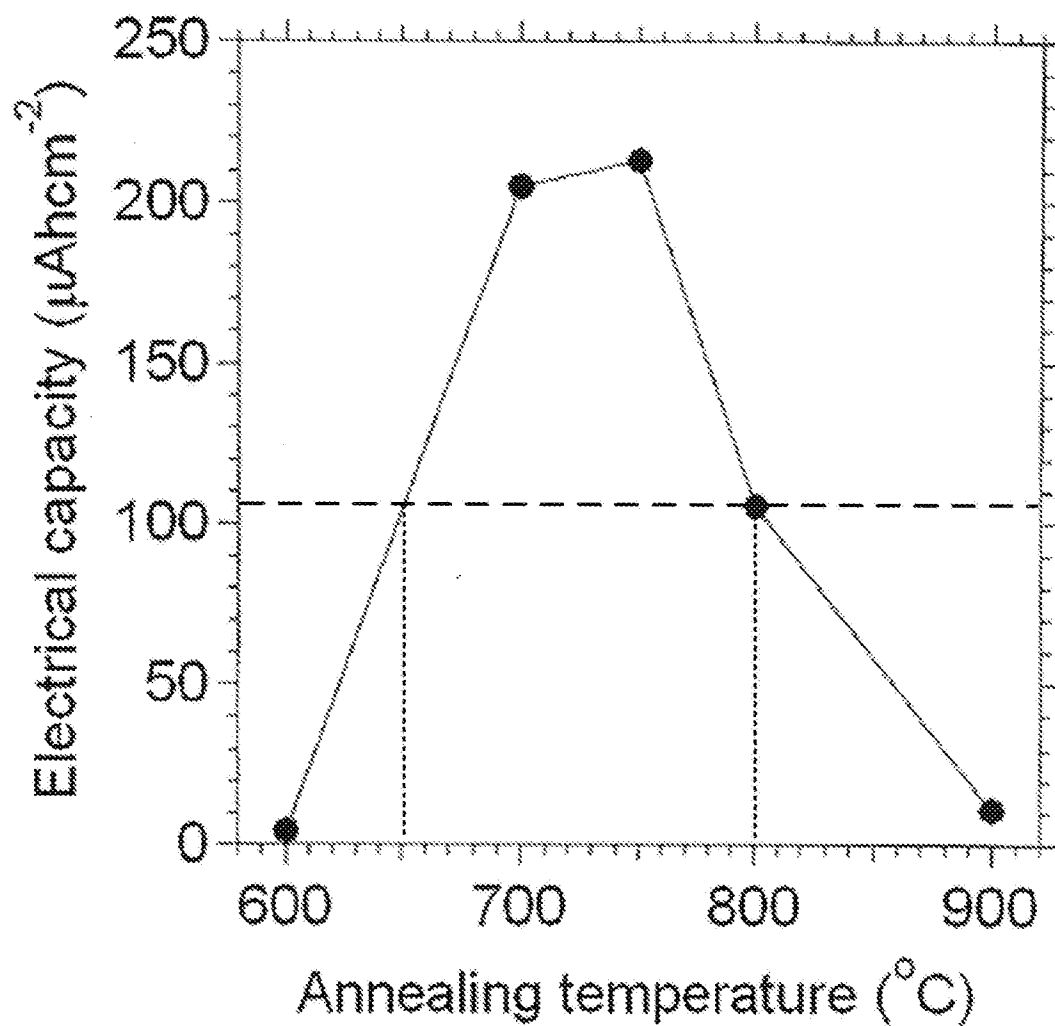
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0585(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01B1/06, H01M10/052, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-129474 A (Namics Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims 1 to 11; paragraphs [0012] to [0023] & WO 2011/077964 A	1-11
A	JP 2010-140725 A (Namics Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims 1 to 15; paragraphs [0011] to [0017] & WO 2010/067818 A1 & CN 102246335 A & KR 10-2011-0106342 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September, 2012 (04.09.12)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-193940 A (Toyota Motor Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims 1 to 7; paragraphs [0030] to [0044]; examples & WO 2009/104069 A1 & EP 2248210 A & US 2011/0027661 A1 & US 2011/0027661 A1 & CN 101953000 A	1-11
A	JP 11-283664 A (Kyocera Corp.), 15 October 1999 (15.10.1999), claims 1 to 5; paragraphs [0017] to [0027]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2009-238739 A (Tokyo Metropolitan University), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1 to 18; paragraph of "Mode for carrying out the Invention" & EP 2099086 A1 & US 2009/0226790 A1	1-11
A	JP 2008-251225 A (TDK Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1 to 15; paragraphs [0028] to [0030], [0046] to [0056] & US 2008/0241665 A1 & CN 101281985 A	1-11
A	JP 2010-202499 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims 1 to 6; paragraph of "Mode for carrying out the Invention" & WO 2010/090301 A1 & EP 2353203 A & CN 102308425 A	5,11
A	JP 2010-102929 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims 1 to 11; paragraph of "Best Mode for carrying out the Invention" (Family: none)	5,11
A	JP 2004-235155 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims 1 to 9; paragraph of "Best Mode for carrying out the Invention" & EP 1443582 A1 & US 2004/0151986 A1 & KR 10-0513726 B1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01M10/052, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-129474 A（ナミックス株式会社）2011.06.30, 請求項 1-11、【0012】 - 【0023】 & WO 2011/077964 A	1-11
A	JP 2010-140725 A（ナミックス株式会社）2010.06.24, 請求項 1-15、【0011】 - 【0017】 & WO 2010/067818 A1 & CN 102246335 A & KR 10-2011-0106342 A	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-193940 A (トヨタ自動車株式会社) 2009. 08. 27, 請求項 1-7、【0030】 - 【0044】、実施例 & WO 2009/104069 A1 & EP 2248210 A & US 2011/0027661 A1 & US 2011/0027661 A1 & CN 101953000 A	1-11
A	JP 11-283664 A (京セラ株式会社) 1999. 10. 15, 請求項 1-5、【0017】 - 【0027】、実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-238739 A (公立大学法人首都大学東京) 2009. 10. 15, 請求項 1-18、発明を実施するための形態の項 & EP 2099086 A1 & US 2009/0226790 A1	1-11
A	JP 2008-251225 A (TDK株式会社) 2008. 10. 16, 請求項 1-15、【0028】 - 【0030】、【0046】 - 【0056】 & US 2008/0241665 A1 & CN 101281985 A	1-11
A	JP 2010-202499 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 09. 16, 請求項 1-6、発明を実施するための形態の項 & WO 2010/090301 A1 & EP 2353203 A & CN 102308425 A	5, 11
A	JP 2010-102929 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 05. 06, 請求項 1-11、発明を実施するための最良の形態の項 (ファミリーなし)	5, 11
A	JP 2004-235155 A (三星電子株式会社) 2004. 08. 19, 請求項 1-9、発明を実施するための最良の形態の項 & EP 1443582 A1 & US 2004/0151986 A1 & KR 10-0513726 B1	1-11